

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143293

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.Cl.

C03C 17/23
B01J 35/02

(21)Application number : 10-315703

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1998

(72)Inventor : YAMAZAKI SEIJI
YAMAMOTO HIDEKI
NISHIDA YOSHIHIRO
HONJO KEIJI

(54) GLASS WITH PHOTO-CATALYST FILM AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To directly coat a photo-catalyst film having high quality and durability on a bottom surface of float glass.

SOLUTION: By a process that a coating soln., in which an org. metal compd. and superfine particles of oxide are added to a solvent, is baked after directly coating it on a bottom surface of float glass, the glass is directly coated with a coating film having photo-catalytic function, which is composed of 70-90 wt.% titanium oxide, 5-15 wt.% metal oxide for matrix formation, and 5-15 wt.% superfine particles of the oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143293

(P 2 0 0 0 - 1 4 3 2 9 3 A)

(43) 公開日 平成12年5月23日(2000.5.23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C03C 17/23		C03C 17/23	4G059
B01J 35/02		B01J 35/02	J 4G069

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全6頁)

(21) 出願番号	特願平10-315703	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成10年11月6日(1998.11.6)	(72) 発明者	山崎 誠司 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	山本 秀樹 三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子 株式会社硝子研究所内
		(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒膜付きガラスおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 フロートガラスのボトム面に、高品質且つ高耐久性を有する光触媒膜を直接被覆すること。

【解決手段】 有機金属化合物、酸化物超微粒子を溶媒中に添加してなる塗布液を、フロートガラスのボトム面に直接塗布したのち焼成することにより、光触媒機能を有する酸化チタンが70～90重量%、マトリックス形成用金属酸化物が5～15重量%、酸化物超微粒子が5～15重量%よりなる被膜を直接被覆する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フロートガラスのボトム面に、光触媒機能を有する酸化チタンが70～90重量%、マトリックス形成用金属酸化物が5～15重量%、酸化物超微粒子が5～15重量%よりなる光触媒機能を有する被膜が直接被覆されてなることを特徴とする光触媒膜付きガラス。

【請求項2】 有機金属化合物、酸化物超微粒子を溶媒中に添加して攪拌混合し塗布液を調整する工程と、該塗布液をフロートガラスのボトム面に直接塗布する工程と、塗布されたフロートガラスを乾燥・焼成する工程よりなり、焼成後のガラス表面に光触媒機能を有する酸化チタンが70～90重量%、マトリックス形成用金属酸化物が5～15重量%、酸化物超微粒子が5～15重量%よりなる被膜が直接被覆されてなることを特徴とする光触媒膜付きガラスの製法。

【請求項3】 焼成は、焼成温度までの昇温速度が70～280℃/分、且つガラス中に含まれるナトリウムイオンの拡散温度以上での加熱時間が1～4分間の条件で行うことを特徴とする請求項2記載の光触媒膜付きガラスの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、建築用、自動車用等の窓ガラス、さらには鏡等の各種の分野のガラス物品において用いられる光触媒機能を有する光触媒膜付きガラスおよびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、防汚・消臭・抗菌・親水等のためにガラスの表面に光触媒機能を有する被膜を形成することが行われている。例えば、特開平5-253544号公報に記載のアナターゼ型TiO₂を主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダ層表面から露出するようにした板状部材、特開平7-232080号公報に記載の光触媒微粒子がTiO₂、ZnO、SrTiO₂、Fe₂O₃、WO₃、FeTiO₃、Bi₂O₃、SnO₂等であり、光触媒粒子の間隙充填粒子がSn、Ti、Ag、Cu、Zn、Fe、Pb、Co、Niの金属または酸化物である光触媒機能を有する多機能材、特開平9-59042号公報記載の光触媒性の平均結晶粒子径が約0.1μm以下のTiO₂の粒子を含有する防曇性被膜で覆われた透明基材等が知られている。

【0003】 また従来、ガラス表面に各種の機能性膜を被覆するに際し、ガラス中に含まれるナトリウムイオンが機能性膜中に拡散することを防止するために、該機能性膜の下層にアンダーコート膜を形成する事が知られている。例えば、特開平4-18237号公報記載のZnOを含有した紫外線吸収膜の下層にSiO₂を主成分とする金属酸化物被膜を設けた表面処理ガラス、特開平7-315880号公報記載のガラス板表面にSiO₂を主成分とする薄膜、TiO₂を主成分とする薄膜、SnO₂を主

成分とする薄膜を順次被覆させた透明導電膜付きガラス板、特開平8-190088号公報記載のガラス基板からのアルカリ金属イオンの拡散を防止する金属酸化物の障壁層と該障壁層の上層の金属含有被覆からなるガラス物品等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の光触媒膜をガラス上に形成した光触媒ガラスにおいては、該光触媒膜をガラス表面に直接被覆した場合には、その膜耐久性能或いは光触媒性能に大きなバラツキが生じるという問題があった。特に、フロートガラスのボトム面に直接光触媒膜を被覆する場合には、トップ面と比較して性能が劣るため従来直接にフロートガラスのボトム面に被覆することが出来ず、種々の商品展開で非常に問題があった。

【0005】 また、光触媒膜の下層に下地層としてのSiO₂等の膜を被覆する場合には、光触媒膜と下地層との密着性を向上させることが難しく、耐久性評価試験で光触媒膜が剥離してしまう等の欠点が生じるととも、下地層を設けることは工程が煩雑となるばかりでなく、コストアップの要因となり、好ましいものではなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、フロートガラスのボトム面に、酸化チタンを主成分とする光触媒膜を直接被覆することが出来ないか検討した結果、特定の組成よりなる光触媒用溶液の場合に、下地層を形成しなくてもバラツキの小さい高品質で且つ高耐久性を有する光触媒膜をフロートガラスのボトム面に被覆することが出来ることが判明した。

【0007】 本発明の光触媒膜付きガラスは、従来困難であったフロートガラスのボトム面に直接被覆できるので商品展開が広くなるとともに、従来のように二層の膜構成にする必要がないために製造工程が単純となるとともに下地層と光触媒層との密着性の問題もなく、さらに薄膜の屈折率、膜厚を規定することで、刺激純度が小さくかつ色はニュートラル色に近く、反射率が小さい光触媒ガラスを得ることができるという利点を有する。

【0008】 すなわち、本発明は、フロートガラスのボトム面に、光触媒機能を有する酸化チタンが70～90重量%、マトリックス形成用金属酸化物が5～15重量%、酸化物超微粒子が5～15重量%よりなる光触媒機能を有する被膜が直接被覆されてなることを特徴とする光触媒膜付きガラスに関する。

【0009】 また、本発明は、有機金属化合物、酸化物超微粒子を溶媒中に添加して攪拌混合し塗布液を調整する工程と、該塗布液をフロートガラスのボトム面に直接塗布する工程と、塗布されたフロートガラスを乾燥・焼成する工程よりなり、焼成後のガラス表面に光触媒機能を有する酸化チタンが70～90重量%、マトリックス形成用金属酸化物が5～15重量%、酸化物超微粒子が

10

20

30

40

50

5～15重量%よりなる被膜が直接被覆されてなることを特徴とする光触媒膜付きガラスの製法に関する。また、焼成は、焼成温度までの昇温速度が70～280℃/分、且つガラス中に含まれるナトリウムイオンの拡散温度以上での加熱時間が1～4分間の条件で行うことが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】フロートガラスは、汎用の板ガラスを製造する際のプロット法と一般に呼ばれている方法で製造される。この方法は、熔融・清澄の終わった熔融ガラスをティンバスと呼ばれる熔融錫が収容された室に導き、該熔融ガラスを該熔融錫上に水平に浮遊させ製板することにより、冷却されたガラスはその両表面が非常に平坦となる。該ガラスは、熔融錫と接触する面（以下、ボトム面と呼ぶ）と熔融錫と接触しない面（以下、トップ面と呼ぶ）の二面が形成されるが、本発明の光触媒膜は、フロートガラスのボトム面に直接被覆するものである。

【0011】本発明の光触媒性能を有する酸化物被膜は、酸化チタンを主成分とする膜からなり、その酸化チタンの主な原料としては、金属アルコキド類である。その具体例としてはテトライソプロポキシチタン、テトラノルマルブトキシチタン、トリイソプロポキシチタンモノアセチルアセトナート等が使用できる。 TiO_2 前駆体としては、前記 Ti アルコキド類に安定化剤を加えた溶液や Ti のアセチルアセトナート類に水を加えて加水分解した TiO_2 ゾル、或いは Ti アセチルアセトナート類、 $TiCl_4$ 、 $Ti(SO_4)_3$ 等を各種溶媒に溶解させた溶液等であり、また TiO_2 を含有する混合ゾルとしては、前記 TiO_2 前駆体を TiO_2 以外の SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 等の金属酸化物の内の少なくとも1種と混合したもの、或いは予め TiO_2 の結晶性又は非晶質性の TiO_2 微粒子を前記金属酸化物ゾルに分散剤等を用いて分散させた TiO_2 混合ゾル等を適宜用いることが出来る。なお、酸化物被膜中の光触媒機能を有する酸化チタンの含有量は、70～90重量%の範囲とすることが光触媒機能及び耐久性等の点より好ましく、これらの組成範囲をはずれると光触媒機能が低下する。なお、酸化チタンの結晶としては、アナターゼが好ましいが、これに限定するものではない。

【0012】 TiO_2 以外の金属酸化物としては、光触媒膜のマトリックス形成用金属酸化物として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Ta_2O_5 等を添加することができ、特に SiO_2 は膜強度を向上させる成分として有効であり、さらに、酸化物超微粒子を添加することが好ましく、光触媒機能を有する酸化チタンが70～90重量%、マトリックス形成用シリカが5～15重量%、酸化物超微粒子が5～15重量%のものが特に好ましい。なお、例えば、上記 SiO_2 の主な原料としては、前記金属アルコキド類であるが、具体例として

は、 Si アルコキド類が、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、その他のテトラアルコキシシラン化合物、その他のアルキルアルコキシシラン化合物等が使用でき、その他の酸化物も上記の SiO_2 の原料と同様なものを用いることが出来る。

【0013】また、酸化物超微粒子としては、結晶性のシリカ又は無定型、ガラス状の何れかであってもよいが、 TiO_2 、 Al_2O_3 の超微粒子なども使われる。特に親水性機能を重視する被膜の場合には、保水性の大きな SiO_2 、 Al_2O_3 の超微粒子が好ましく、さらにコロイダルシリカは特に好ましい。

【0014】また、希釈溶媒としては、具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、などのアルコール系溶媒が好ましく、さらには酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、さらにはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類及びこれらを混合した溶媒、さらには増粘剤としてポリエチレングリコール（平均分子量200）、ポリプロピレングリコール（平均分子量400）等を加えても良いし、レベリング剤としてジメチルシリコーンなどのメチルシリコーン類やフッ素系レベリング剤を適量加えても良い。本来溶液中に含まれるアルコール系やセロソルブ系のもの単独または混合物を、該溶液の蒸発速度や粘度を勘案して選択すればよい。

【0015】塗布法としては、特に限定されるものではないが、生産性などの面からは例えばスピコート法あるいはディップコート法、またリバースコート法、フレキソ印刷法、その他のロールコート法であり、さらにはノズルコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法などが適宜採用し得るものである。これら塗布法で塗布成膜する際の塗布液中の固形分濃度としては約1～30重量%程度で、塗布液粘度としては1～100ポイズ程度が好ましい。

【0016】またさらに、塗布後の乾燥処理としては、乾燥温度が常温～300℃程度で乾燥時間が0.5～60分間程度が好ましく、より好ましくは前記乾燥温度が100～250℃程度で乾燥時間が1～30分間程度である。

【0017】また、乾燥後の焼成処理においては、焼成温度はガラス中に含有されるナトリウム成分の拡散温度である510℃以上であり、該焼成温度までの昇温速度は70～280℃/分に制御するとともに且つガラス中に含有されるナトリウム成分の拡散温度である510℃以上での加熱時間を1～4分に制御することが好ましい。昇温速度及び加熱時間を上記のように制御することにより、成膜された光触媒膜が高性能の品質となる理由

は、昇温の際に急激に温度が加えられことで膜表面が急

速に硬化(緻密化)し、加熱時間が短かければ基板内部とのタイムラグによりアルカリ拡散量が少ない状態で、または光触媒性能に影響が少ない程度で焼成が終了するからと考えられる。昇温速度を70℃/分よりも遅くする或いは加熱時間を4分間よりも長く保持すると、ガラス中に含まれるアルカリイオンの拡散の影響を受けながら膜の硬化がおこるため、成膜後の光触媒膜は充分な光触媒性能を発揮出来ず、一方昇温速度を280℃/分よりも早くする或いは加熱時間を1分間より短くすると、充分な焼成が出来ず酸化チタンの結晶が十分に結晶化されず、充分な光触媒性能を発揮しないものとなる。さらに、焼成温度が約550~700℃程度の場合には、被膜の焼成とガラスの熱強化または/および熱曲げ加工時に同時に行うことも出来る。なお、本発明の成膜条件に準じた工程を得ることで、前記のような550℃以上の高温での熱強化および/または熱曲げ加工を行っても、ガラスからのアルカリの拡散を光触媒性能に影響のない程度に止める利点を有する。

【0018】

【実施例1】①ガラスの準備：フロート法で製造されたフロートガラスのボトム面を選択したのち、該ガラスを水洗式ブラシ洗浄機により中性洗剤を用いて洗浄する。

【0019】②薬液の調整：チタニアゾル（CG-T、日本曹達社製）とシリカゾル（コルコートP、コルコート社製）とコロイダルシリカ（IPA-ST-S、日産化学製）を用い、酸化物換算で80:10:10（重量%）とした溶液に増粘剤としてニトロセルロースH7（ダイセル製）を薬液全体の約16重量%添加し、該光触媒膜形成用薬液の溶質濃度が酸化物換算で2.0重量%となるよう、エチルカルビトールを溶媒として添加し、良く混合攪拌し光触媒膜形成用印刷薬液とする。

【0020】③薬液の塗布：上記①の工程において洗浄の終了したフロートガラスのボトム面上に、所定形状にパターニングした350メッシュのテトロンスクリーンをのせ、ショアー硬度HS61のスキージーを用いて前記光触媒膜形成用印刷薬液でボトム面を選択してガラス基材表面にスクリーン印刷する。

【0021】④焼成：焼成炉において昇温速度70℃/分で550℃まで昇温し、ガラス中に含まれるナトリウムイオンの拡散温度である510℃以上の温度で1分間加熱処理を行った。

【0022】⑤品質評価：焼成・固化した光触媒膜は、膜厚が120nmのものが得られた。得られた光触媒膜付きガラスの光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の54#から4時間後には9#になり、さらに24時間後には5#以下となり、光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0023】なお、得られた光触媒膜付きガラスの光触媒活性の評価は下記のように行った。

【0024】〔光触媒活性試験〕1重量%オレイン酸アセトン溶液を用いて光触媒膜表面にオレイン酸を均一に付着させ人工的に汚れを形成した。これにブラックライトFL15BLB（東芝電気）で0.5mW/cm²（365nm）の紫外線を2時間照射した。照射後4時間および24時間経過後の水の接触角変化で光活性を評価した。表1に品質評価の結果を示す。なお、表1の品質評価の欄の光触媒活性の評価は、○印（接触角：0~10°）、×印（接触角：30°以上）を示し、接触角10°以下を合格とした。また、フロートガラスの塗布面の欄のBは、フロートガラスのボトム面を示す。

【0025】

【表1】

サンプル	ガラスの塗布面	膜構成 (wt%) TiO ₂ : SiO ₂ : コロイダル シリカ	焼成条件		品質評価 (紫外線照射 後の接触角)	
			510℃以 上での 加熱時間 (分)	昇温速度 (℃/分)	4Hr	24Hr
実施例 1	B	80:10:10	1	70	○	○
2	B		1	280	○	○
3	B		4	70	○	○
4	B		4	280	○	○
比較例 1	B	50:30:20	1	70	×	×
2	B		1	280	×	×
3	B		4	70	×	×
4	B		4	280	×	×
5	B	55:20:25	1	70	×	×
6	B		1	280	×	×
7	B		4	70	×	×
8	B		4	280	×	×

【0026】

【実施例2】550℃までの昇温速度を280℃/分とした以外は実施例1と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、接触角が照射前の56°から4時間後には9°であり、さらに24時間後にも8°であり、光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0027】

【実施例3】510℃以上での加熱時間を4分間とした以外は実施例1と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、接触角が照射前の56°から4時間後には10°であり、さらに24時間後にも8°であった。

【0028】

【実施例4】550℃までの昇温速度を280℃/分とし、510℃以上での加熱時間を4分間とした以外は実施例1と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、接触角が照射前の53°から4時間後には10°であり、さらに24時間後にも7°であり、光触媒膜付きガラスが非常に高い光触媒活性を有することが確認できた。

【0029】

【比較例1】薬液の調整として、チタニアゾル（CG-T、日本曹達社製）とシリカゾル（コルコートP、コルコート社製）とコロイダルシリカ（IPA-ST-S、日産化学製）を用い、酸化物換算で50:30:20（重量%）とした溶液に増粘剤としてニトロセルロースH7（ダイセル製）を薬液全体の約16重量%添加し、該光触媒膜形成用薬液の溶質濃度が酸化物換算で1.6

重量%となるよう、エチルカルビトールを溶媒として添加し、良く混合攪拌し光触媒膜形成用印刷薬液とした以外は実施例1と同様の操作で行った。

【0030】結果、膜厚が122nmの光触媒膜付きガラスが得られ、光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の55°から4時間後には53°であり、さらに24時間後でも51°であり、不合格であった。

30 【0031】

【比較例2】550℃までの昇温速度を280℃/分とした以外は比較例1と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の58°から4時間後には48°であり、さらに24時間後でも42°であり、不合格であった。

【0032】

【比較例3】加熱時間を4分間とした以外は比較例1と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の56°から4時間後には52°であり、さらに24時間後でも50°であった。

40 【0033】

【比較例4】550℃までの昇温速度を280℃/分とし、且つ加熱時間を4分間とした以外は比較例1と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の49°から4時間後には48°であり、さらに24時間後にも44°であり、不合格であった。

【0034】

【比較例5】薬液の調整として、チタニアゾル（CG-T、日本曹達社製）とシリカゾル（コルコートP、コルコート社製）とコロイダルシリカ（IPA-ST-S、

日産化学製)を用い、酸化物換算で55:20:25(重量%)とした溶液に増粘剤としてニトロセルロースH7(ダイセル製)を薬液全体の約16重量%添加し、該光触媒膜形成用薬液の溶質濃度が酸化物換算で1.6重量%となるよう、エチルカルビトールを溶媒として添加し、良く混合攪拌し光触媒膜形成用印刷薬液とした以外は実施例1と同様な操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の51#から4時間後には50#であり、さらに24時間後にも46#であり、不合格であった。

【0035】

【比較例6】550℃までの昇温速度を280℃/分とした以外は比較例5と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の51#から4時間後には49#であり、さらに24時間後にも48#であり、不合格であった。

【0036】

【比較例7】加熱時間を4分間とした以外は比較例5と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の

接触角が照射前の52#から4時間後には49#であり、さらに24時間後にも44#であり、不合格であった。

【0037】

【比較例8】550℃までの昇温速度を280℃/分とし、且つ加熱時間を4分間とした以外は比較例5と同様の操作で行った。光触媒活性を評価した結果、水の接触角が照射前の52#から4時間後には48#であり、さらに24時間後にも44#であり、不合格であった。

【0038】

- 10 【発明の効果】本発明は、フロートガラスのボトム面に、光触媒膜を直接被覆出来るので、製造工程が単純で安価に製造できるとともに、ボトム面に被覆しても品質のバラツキの少ない高品質且つ高耐久性の高性能光触媒膜が形成出来、種々の商品への応用が可能である。また下地層を有しないので刺激純度が小さく且つ色がニュートラル色に近く、反射率が小さい高性能の光学特性を有する光触媒膜付きガラスを得ることができる効果も併せて有する。

フロントページの続き

(72)発明者 西田 佳弘
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内
(72)発明者 本城 啓司
三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC21 AC22 EA01 EA04
EA16 EB05
4G069 AA15 BA02C BA04A BA04B
BA04C BA48A BA48C CD10
EA08 FA03 FB23